ÜBER
VERBINDUNGEN DES SCHWEFELS MIT DEN ALKALIMETALLEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

GEORGIA AUGUSTA

ZU

GÖTTINGEN.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

VON

Hermann Emil Schöne.

Berlin 1867.

Gedruckt bei A. W. Schade,

Stallschreiberstrafse No. 47.

Im Auszuge aus dem Bulletin de la Société Imp. des Naturalistes de Moscou 1866 No. IV.

DEN MANEN

SEINES

HOCHVEREHRTEN UND UNVERGESSLICHEN

LEHRERS

HEINRICH ROSE

IN HERZLICHER DANKBARKEIT

DER VERFASSER.

Die Literatur der Verbindungen des Schwefels mit den Alkalimetallen, soweit sie maafsgebend gewesen ist für die jetzigen Kenntnisse, wird eröffnet durch die Abhandlung Berthollet's, *Observations sur l'hydrogène sulfuré*[1]) (1798), in welcher die für das Studium der Schwefelverbindungen wichtig gewordene Frage angeregt wurde, in welchem Zustande der Schwefel in den sogenannten Schwefellebern, d. i. in den durch Zusammenschmelzen von Schwefel und den Alkalien oder alkalischen Erden erzeugten Verbindungen enthalten sey.

Berthollet war — zu einer Zeit, wo noch nicht bewiesen war, dafs die Alkalien und alkalischen Erden zusammengesetzte Körper seyen — der Ansicht, dafs in den Sulfiden[2]) der Schwefel einfach mit dem Alkali vereinigt sey, das Sulfat aber, welches er zuerst in den betreffenden Lösungen nachwies, erst beim Zusammentreffen mit Wasser erzeugt werde.

Nachdem H. Davy die zusammengesetzte Natur der Alkalien dargethan, wurde von Vauquelin und Gay-Lussac die Ansicht geltend gemacht, dafs das Sulfat sich kei-

1) *Ann. de chimie*, XXV, 233.

2) Seitdem die von Berzelius in die Nomenclatur eingeführte Bezeichnung »Sulfuret« seit einiger Zeit aufgehört hat, herrschend zu seyn, trifft man in deutschen Abhandlungen und Handbüchern verschiedene Ausdrücke wie »Sulfür« und »Sulfid.« Eine gleichmäfsige Bezeichnung ist wünschenswerth, und als solche empfiehlt sich wegen der Analogie mit »Oxyd« (besser »Oxid«) »Sulfid«. Im Folgenden ist daher dieser Ausdruck angewandt.

neswegs erst durch Einwirkung des Wassers bilde, dafs es vielmehr bereits in der trocknen Schwefelleber oder Hepar enthalten sey, und dafs im Uebrigen der Schwefel in derselben nicht mit dem Oxyd, sondern mit dem Metall verbunden sey.

Vorzugsweise zur Entscheidung dieser Frage auf experimentalem Wege wurden die eingehenden Untersuchungen Vauquelin's[1]) (1817), Gay-Lussac's[2]) (1811 und 1817), Berzelius[3]) (1821), Berthier's[4]) (1823) und Arfvedson's[5]) (1824) unternommen, Untersuchungen, welche — und unter ihnen vor Allen die von Berzelius — fast ausschliefslich das geliefert haben, was heute über diese Verbindungen als thatsächlich anerkannt wird.

Diese Arbeiten haben es aufser Zweifel gestellt, dafs der Schwefel sich auf den verschiedensten Wegen mit dem Alkali*metall* verbinden *kann*. Allein das, was Vauquelin und seine Nachfolger ursprünglich (im Gegensatz zu der Berthollet'schen Meinung) bewiesen wissen wollten, dafs er nämlich auch in der eigentlichen, *trocknen* Hepar sulfuris (d. i. in dem durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Oxyd, resp. Carbonat erhaltenen Product) als mit Metall verbunden anzunehmen sey, mit anderen Worten, dafs bereits das trockne Product ein einfaches Gemenge von Sulfid und Sulfat darstelle: diefs ist, streng genommen, durch die geltend gemachten *experimentalen* Argumente nicht mit Evidenz entschieden — es sey denn, dafs man den Beweis finde in einem von Berzelius selbst beobachteten Umstand[6]), auf den er indessen in Bezug auf die Begründung seiner Ansicht kein Gewicht gelegt zu haben scheint, nämlich in

1) *Ann. de chim. et de phys. VI*, 5.

2) *Ann. de chimie LXXVIII*, 87 und *Ann. de chim. et de phys. VI*, 321.

3) *Kongl. Vetensk. Acad. Handl.* 1821, 145, die im Folgenden gegebenen Citate beziehen sich auf die franz. Uebersetzung in den *Ann. de chim. et de phys.* XX, 34, 113, 225.

4) *Ann. de chim. et de phys. XXII*, 225.

5) *Ibid. XXVII*, 177.

6) *Ann. de chim. et de phys.* XX, 49.

dem, dafs die geschmolzene Hepar keineswegs eine homogene Masse bildet, sondern dafs das Verhältnifs zwischen Sulfat und Polysulfid — jedenfalls in Folge der Verschiedenheit der specifischen Gewichte beider in geschmolzenem Zustande — an verschiedenen Stellen (d. i. in den betreffenden Lösungen) ein verschiedenes ist.

Die quantitativen Bestimmungen Vauquelin's und besonders Berzelius' haben dann gezeigt, dafs in höherer Temperatur der Schwefel sich mit den alkalischen Oxyden oder Carbonaten nach folgenden allgemeinen Formeln zersetzt:

$$4R_2O + (3n + 1)S = R_2SO_4 + 2R_2S_n$$

$$4R_2CO_3 + (3n + 1)S = R_2SO_4 + 3R_2S_n + 4CO_2.$$

Bei niedrigen Temperaturen aber und auf nassem Wege überhaupt vollzieht sich nach Fordos und Gélis[1]) der Procefs im Sinne folgender Gleichung

$$3R_2O + (2n + 2)S = R_2S_2O_3 + 2R_2S_n. —$$

Was nach den beiden grofsen Arbeiten Berzelius' (die zweite vom Jahre 1825 betraf die Schwefelsalze) erschienen ist, hat den durch ihn geschaffenen Stand der Kenntnisse über die alkalischen Schwefelverbindungen nur selten berichtigt und verhältnifsmäfsig nur durch Weniges bereichert. Es gehören hierher die Arbeiten von Du Ménil[2]) (1824) Kircher[3]) (1839), H. Rose[4]) (1829 und 1842), Fritsche[5]) (1841 und 1843), Jemsen[6]) (1844), Fordos und Gélis[7]) (1846), Berthelot[8]) (1856), Al. Bauer[9]) (1858), Girard[10]) (1863), Pelouze[11]) (1866), Lüthe[12]) und Finger[13]) (1866).

1) *Ann. de chim. et de phys.* (3). *XVIII*, 86.
2) Jahrb. der Chem. und Phys. v. Schweigger, X, 341.
3) Ann. der Pharm. XXXI, 341.
4) Pogg. Ann. XVII, 324, und LV, 415, 533.
5) J. f. pract. Chem. XXIV, 460, und XXXII, 313.
6) Ibid. XXXIII, 336.
7) A. a. O.
8) *Ann. de chim. et de phys.* (3) *XLIX*, 430.
9) Sitzungsber. der Acad. d. Wiss. zu Wien XXX, 285.
10) *Compt. rend. LVI*, 797. Auch J. f. pract. Chem. XC, 51.
11) *Compt. rend. LXII*, 108, und *Ann. de chim. et de phys.* (4) *V*, 465.
12) Pogg. Ann. CXXVIII, 172.
13) *Ibid. CXXVIII*, 635.

Diese an sich interessanten Schwefelverbindungen haben, namentlich die Polysulfide, an Interesse gewonnen, seitdem den — wie man vermuthen sollte — analogen Sauerstoffverbindungen durch ihre Beziehung zu dem Ozon eine so vielseitige Aufmerksamkeit zu Theil geworden ist. Man könnte erwarten, dafs Aufschlüsse, welche über die Natur des Schwefels und dessen Verbindungen mit den Alkali- und Erdalkalimetallen gewonnen werden, dazu beitragen dürften, das Dunkel einigermaafsen zu lichten, welches die jedenfalls schwieriger zu erforschende Natur des Ozons und der Hyperoxyde — trotz der darauf bezüglichen, so überaus reichen Literatur — noch einhüllt.

Im Hinblick hierauf, und weil einige Bedenken gegen gewisse Angaben von Berzelius bestanden, habe ich meine früher begonnenen[1]) Untersuchungen in dieser Richtung fortgesetzt und erlaube mir — als weitere Beiträge zur Lösung der angedeuteten, allgemeineren Aufgabe — einige thatsächliche Ergebnisse, welche die Verbindungen des Schwefels mit den Alkalimetallen betreffen, mitzutheilen.

I. Auf trocknem Wege entstehende Sulfide.

Nach Berzelius bestehen vom Kalium bekanntlich 7 Schweflungsstufen:

K_2S, K_2S_2, K_2S_3, K_4S_7, K_2S_4, K_4S_9, K_2S_5.

Jedoch ist er geneigt die Verbindungen K_4S_7 und K_4S_9 für Doppelverbindungen $[K_2S_2+K_2S_5]$ und $[K_2S_4+K_2S_5]$ zu halten.

Diese verschiedenen Schweflungsstufen lassen sich nach ihm erstens dadurch herstellen, dafs man das Monosulfid oder auch das Monoxyd (Carbonat) mit so viel Schwefel zusammenschmilzt, als die darzustellende Stufe erfordert. Bei Anwendung von Oxyd entsteht dabei (nach den auf S. 7 gegebenen Formeln) Sulfat (oder bei niedriger Temperatur

1) Ueber die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der alkalischen Erden. Pogg. Ann. CXII. 193.

Ueber die Polysulfurete des Strontiums und Calciums. Pogg Ann. CXVII, 58. Im Anszuge Berl. Acad. Ber. 1862, 320.

Hyposulfit), und man hat danach die erforderlichen Verhältnisse von Oxyd (Carbonat) und Schwefel zu bemessen.

Zweitens entstehen nach ihm gewisse Stufen bei Anwendung gewisser Körper zur Herstellung. So soll Kaliumsulfat in Dämpfen von Schwefelkohlenstoff Tetrasulfid liefern, Kaliumcarbonat und Schwefelkohlenstoff Trisulfid, Kaliumsulfat und Schwefelwasserstoff die Verbindung $K_4 S_7$, ein Gemenge von Tetrasulfid mit Schwefel und Schwefelwasserstoff soll die Stufe $K_4 S_9$ geben, sulfathaltiges Pentasulfid (Hepar im Maximum, $K_2 SO_4 + 3 K_2 S_5$) mit Schwefelwasserstoff endlich Tetrasulfid.

Berzelius hat den Einfluss, welchen die Temperatur auf die Entstehung oder die Beständigkeit einer Schwefelungsstufe ausübt, wohl gekannt. Im Allgemeinen scheint er ihr jedoch eine untergeordnete Rolle beigelegt zu haben. Ein Hauptgewicht aber legt er auf die Substanzen, deren er sich zur Darstellung bedient, und lässt die entstehende Schwefelungsstufe allein abhängig seyn von der Wahl dieser. In den meisten Fällen hat er es nicht für nöthig gehalten die Temperatur anzugeben, deren er sich bei der einen oder anderen Methode bediente.

Diejenigen Substanzen, Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff, welche Berzelius anwandte, um aus einem Salz des Alkalimetalls ein Polysulfid zu erhalten, haben einen reducirenden Bestandtheil, welcher dem alkalischen Salz den Sauerstoff entzieht. Man sollte nun erwarten, dass dabei an die Stelle des entzogenen Sauerstoffs Aequivalent für Aequivalent der Schwefel träte, welcher mit dem reducirenden Agens verbunden war, z. B.

$$K_2 SO_4 + 2 C S_2 = K_2 S_5 + 2 CO_2 \quad (I)$$

oder

$$K_2 SO_4 + 4 H_2 S = K_2 S_5 + 4 H_2 O \quad (II).$$

Dies ist aber nach Berzelius nicht der Fall, denn in (I) erhielt er nicht $K_2 S_5$, sondern $K_2 S_4$, was nur möglich war, wenn, wie er in der That beobachtete, freier Schwefel fortging. In (II) erhielt er ebenfalls nicht $K_2 S_5$, sondern $K_4 S_7$.

In anderen Fällen entspricht das theoretisch zu erwartende Resultat dem von ihm gefundenen noch viel weniger.

Berzelius hielt in seinen Versuchen, auf welche sich seine Angaben stützen, dann die Entstehung eines Productes von bestimmter Zusammensetzung für vollzogen, wenn keine sichtbaren Anzeichen einer Reaction (Auftreten von Wasser, Entweichen von Schwefel) mehr bemerkt werden konnten. Ob man indessen berechtigt ist, die so erhaltenen Producte in allen Fällen für bestimmte chemische Verbindungen anzusehen, kann in Frage gestellt werden. Berzelius giebt im Allgemeinen aufser dem Aufhören einer sichtbaren Reactionserscheinung keine der Kennzeichen an, die man erwartet, um sich zu überzeugen, ob man es mit einer bestimmten chemischen Individualität zu thun habe; nur in einzelnen Fällen erwähnt er einen homogenen, in dünnen Schichten durchsichtigen oder durchscheinenden Körper vor sich gehabt zu haben. Wenn der Körper nach dem Aufhören jener beobachteten Reactionserscheinungen, bei der *von aufsen* zugeführten Temperatur beständig war, so wäre diefs allerdings schon ein beachtenswerthes Anzeichen, dafs eine bestimmte chemische Verbindung vorläge. Allein es wäre nicht unmöglich, dafs während der Reaction, und zwar in Folge derselben, eine vorübergehende Erhöhung der Temperatur (Reactionswärme) eingetreten wäre, welche wohl eine Zersetzung der entstandenen — bei der von aufsen zugeführten Hitze beständigen — Verbindung einzuleiten, aber nicht völlig durchzuführen im Stande gewesen wäre. Anderweitige, in der Anwendung des einen oder des anderen Körpers zur Darstellung bedingte Umstände (gröfsere oder geringere Geschwindigkeit des Gasstroms, bedeutendere oder unbedeutendere Sättigung der Atmosphäre über dem Product mit Schwefeldämpfen u. a.) könnten wohl im Stande seyn, *theilweise* modificirend auf das Resultat einzuwirken.

Bei der Revision der hierher gehörigen Angaben wurden namentlich folgende Fragen in's Auge gefafst:

Hängt die Entstehung eines Productes von bestimmter Zusammensetzung von der Anwendung gewisser Substan-

zen zur Herstellung ab, oder können auch dieselben Substanzen in Folge der Abänderung anderweitiger Umstände ein anderes Resultat geben? welchen Einfluſs übt die Temperatur bei der Darstellung der Polysulfide aus? und lassen sich Schweflungsstufen erzeugen, die als bestimmte chemische Verbindungen anzusehen sind?

1. Berzelius giebt an, daſs, wenn Dämpfe von Schwefelkohlenstoff über glühendes Kaliumsulfat so lange geleitet werden, bis kein kohlensaures Gas mehr gebildet wird, *Tetrasulfid* entsteht[1]).

Wiederholungen dieses Versuchs in der Rothgluth ergaben niedrigere Schweflungsstufen, annähernd $K_4 S_7$. 1,541 Grm. Kaliumsulfat lieferten ein Product von 1,687 Grm.

2. Berzelius giebt an[2]): »*Dreifach*-Schwefelkalium wird in *reinem* Zustande erhalten, indem man so lange den Dampf von Schwefelkohlenstoff über glühendes, kohlensaures Kali leitet, als sich noch ein durch Abkühlung nicht condensirbares Gas entwickelt.« Hiermit steht eine andere Angabe[3]) von ihm in Widerspruch, wonach Schwefelkohlenstoffdampf mit gelinde glühendem Kaliumcarbonat, unter Entwicklung von Kohlensäure, ein Gemenge von 1 Aeq. Dreifach-Schwefelkalium mit 1 Aeq. Kohle — also *kein reines* Trisulfid — giebt. Meine Versuche stimmen mit der letzteren Angabe überein.

3,270 Grm. Kaliumcarbonat lieferten ein Gemenge von Trisulfid und Kohle, welches 4,462 Grm. wog (berechnet 4,408 Grm.).

Der Verlauf des Processes läſst deutlich erkennen, daſs letzterer zwei Phasen durchläuft. Es bildet sich Anfangs Sulfocarbonat:

$$2K_2CO_3 + CS_2 = 2K_2CS_3 + 3CO_2 \quad (I),$$

ein leicht schmelzbarer, in der Hitze leichtflüssiger, klarer, rother Körper. Durch stärkeres Erhitzen zersetzt sich derselbe in Trisulfid und Kohle:

1) Lehrb. V. Aufl. II, 77; *Ann. de chim. et de phys.* (2) XX, 43.
2) Lehrb. II, 76.
3) Gmelin's Handb. V. Aufl. I, 648.

$$2K_2CS_3 = 2K_2S_3 + C_2 \text{ (II)},$$

welche Mischung ein schwarzes Aussehn hat und streng flüssig ist.

Es wäre nicht unmöglich bei Anwendung einer höheren Temperatur ein Resultat zu erhalten, welches der zuerst genannten Angabe Berzelius entspräche, etwa nach der Formel:

$$K_2CO_3 + 2CS_2 = K_2S_4 + 2CO \text{ (III)},$$

wobei das Anfangs gebildete Tetrasulfid durch die Hitze dann in Trisulfid übergeführt würde. Es gelang indessen nicht bei diesem Versuch eine höhere Temperatur anzuwenden, weil das Schäumen der Masse in diesem Fall so stark war, dafs bedeutende Verluste hätten entstehen müssen.

Nach (II) kann sich auf diesem Wege allerdings nur Trisulfid (neben Kohle) bilden. Wäre aber — nach (III) — dasselbe kohlefrei zu erhalten, so könnte es nur aus Tetrasulfid und zwar lediglich *in Folge des Einflusses der Temperatur* entstehen.

3. Nach Berzelius[1]) soll ein Polysulfid von der Zusammensetzung K_4S_7 entstehen, »wenn man über glühendes, schwefelsaures Kali so lange einen Strom von Schwefelwasserstoff leitet, als noch durch die gegenseitige Einwirkung des Gases und des Salzes Wasser gebildet wird.«

Bei einer Wiederholung dieses Versuches wurde zugleich der Einfluſs festzustellen gesucht, den die Abänderung gewisser Umstände — höhere oder niedere Temperatur, schnellerer oder langsamerer Gasstrom — ausübt. Dabei wurden folgende Resultate erhalten:

100 Gewichtstheile der angewandten Probe ergaben bei den verschiedenen Abänderungen Producte von folgenden Gewichten:

a) Bei Rothgluth und mäfsigem Strom: 109,17
b) Bei Rothgluth und stärkerem Strom: 107,98
c) Unter Rothgluth und bei mäfsigem Strom: 111,92[2])
d) Bei Rothgluth und sehr starkem Strom: 99,74.

1) Lehrb. II, 79.

2) In den Fällen *b*) und *c*) dauerte die Einwirkung nur kurze Zeit.

100 Th. Kaliumsulfat entsprechen aber berechnet:

100,00	Thln.	$K_2 S_3$
109,17	»	$K_4 S_7$
118,35	»	$K_2 S_4$

Hieraus folgt, dafs bei Anwendung von Rothgluth und einem mäfsig starken Strom allerdings ein Product resultirt, welches, wie *a*) zeigt, genau der Zusammensetzung $K_4 S_7$ entspricht. Indessen beweist *c*), dafs nur die Erniedrigung der Temperatur, während die Stromstärke dieselbe bleibt, es veranlafst, dafs die Masse nicht unbedeutend an Gewicht zunimmt, d. h. mehr Schwefel aufnimmt, dagegen *b*) und *d*), dafs ein starker Strom bei Rothgluth wieder Schwefel fortführt und das Sulfid auf $K_2 S_3$ reducirt.

Hiernach kann man wohl nicht das von Berzelius und auch von mir in *a*) erhaltene Product für eine bestimmte Schwefelungsstufe, oder auch nur für die Verbindung zweier einfacherer $[K_2 S_2 + K_2 S_5]$ gelten lassen. Bei der von mir angewandten Temperatur hätte, wie sich aus dem Folgenden ergiebt, unter gewöhnlichen Umständen, ein Trisulfid erhalten werden müssen. Wenn anfänglich Sulfide von höherem Schwefelgehalt erhalten wurden, so erklärt sich diefs daraus, dafs der übergeleitete Schwefelwasserstoff in seine Componenten in der Hitze gespalten wird und dafs sich daher über dem Sulfid fortwährend eine mit Schwefeldampf gesättigte Atmosphäre befindet, welche hindert, dafs dasselbe so viel Schwefel abgiebt, als es diefs in einer schwefelfreien Atmosphäre thut, oder dann, wenn, wie in *d*), die Schwefeldämpfe schnell durch verstärkten Gasstrom fortgeführt werden.

Berzelius sieht das von ihm erhaltene Product von der Formel $K_4 S_7$ auch deshalb für eine bestimmte Schwefelungsstufe an, weil nach dem Aufhören der Reaction, d. i. nach Beendigung der Wasserbildung, auch die Verflüchtigung von Schwefel aufgehört habe, die Verbindung also beständig gewesen sey. Dafs kein Schwefel weiter auftrat, beweist, dafs Berzelius bei einer Temperatur operirte, welche nicht hinreichte, um den Schwefelwasserstoff in Wasserstoff und Schwefel zu zerlegen, bei einer Tempera-

tur also, bei welcher, wie sich im Folgenden ergiebt, Tetrasulfid hätte erwartet werden sollen. Während der Reaction aber kam zu der von aufsen zugeführten Wärme auch noch die Reactionswärme und die hierdurch bedingte Temperaturerhöhung — so kann man erklären — veranlafste wohl eine Schwefelverflüchtigung, war aber nicht hinreichend, um ein ganzes Aequivalent auszutreiben. —

Bei Anwendung anderer von Berzelius angegebener Darstellungsmethoden wurden gleichfalls mehr oder weniger von den seinigen abweichende Resultate erhalten, je nachdem eine höhere oder niedrigere Temperatur angewendet wurde, so dafs der Einflufs der Temperatur ebenso wie die Unabhängigkeit des Resultates von den zur Herstellung verwendeten Substanzen aufser Zweifel gestellt erschien.

Es kam sodann darauf an zu ermitteln, ob und welche bestimmte Stufen bei bestimmten Temperaturen oder zwischen bestimmten Temperaturgränzen zu erhalten sind. Die desfallsigen Versuche wurden nicht an reinen Polysulfiden, sondern an den durch Zusammenschmelzen von Oxyd oder vielmehr Carbonat mit Schwefel entstehenden, also sulfathaltigen angestellt. Da es durch die quantitativen Bestimmungen Vauquelin's und Berzelius' bewiesen ist, dafs dabei immer genau der vierte Theil des Carbonates in Sulfat verwandelt wird, während die übrigen drei Viertel Polysulfid liefern, so konnte diese constante Verunreinigung in genaue Rechnung gestellt werden. Das Zusammenschmelzen geschah zur Vermeidung von Verlusten in Folge der Gasentwicklung in einem möglichst grofsen Porcellantiegel (von nahe 275 CC. Inhalt), durch dessen durchbohrten Deckel während der Operation ein trockner Kohlensäurestrom in das Innere geführt wurde. Das Erhitzen innerhalb bestimmter Temperaturgränzen geschah so lange, bis ein constantes Gewicht erhalten war. Auf solche Weise wurden bei gleichen Temperaturen immer gleiche Resultate erhalten.

Bei einer Temperatur, welche die volle Flamme eines dreistrahligen Bunsen'schen Gasbrenners zu geben vermag

(wobei der Boden des Tiegels *dunkelrothglühend* wird), ist die Kaliumverbindung so ein *Tetrasulfid.*

4. 6,905 Grm. Kaliumcarbonat ergaben eine Hepar von 9,925 Grm.

5. 6,92 Grm. desselben lieferten ein Product von 9,89 Grm.

100 Theile Kaliumcarbonat liefern

Berechnet für	Gefunden sind	
$K_2SO_4 + 3K_2S_4$	4	5
143,5 Thl.	143,7 Thl.	142,9 Thl.

Bei *heller Rothgluth*, erzeugt durch die volle Flamme eines starken, sechsstrahligen Gasgebläses, entsteht vom Kalium ein *Trisulfid.*

6. 6,93 Grm. Kaliumcarbonat lieferten eine Hepar von 8,78 Grm.

7. 6,96 Grm. desselben ergaben eine solche von 8,84 Grm.

100 Theile Kaliumcarbonat liefern

Berechnet für	Gefunden sind	
$K_2SO_4 + 3K_2S_3$	6	7
126,1 Thl.	126,7 Thl.	127,0 Thl.

Vom *Natrium* dagegen erhält man bei derjenigen Temperatur (dunkler Rothgluth), bei welcher das Kalium ein Tetrasulfid bildet, ein *Trisulfid.*

8. 10,527 Grm. Natriumcarbonat gaben ein Product von 14,224 Grm.

Berechnet für	Gefunden
$Na_2SO_4 + 3Na_2S_3$	8
134,0 Thl.	135,1 Thl.

Aus den Zahlen, welche Vauquelin in einem Versuch[1]) erhielt, läfst sich berechnen, dafs das Tetrasulfid vom Natrium ebenfalls zu bestehen scheint. Vauquelin schmolz 5 Grm. Natriumcarbonat mit 5 Grm. Schwefel zusammen (Temperaturangabe fehlt). Es sublimirten 0,250 Grm. Schwefel ab, und 4,75 Grm. gingen in Verbindung.

1) *Ann. de chim. et de phys. VI*, 32.

Nach der Formel

$$4Na_2CO_3 + 13S = K_2SO_4 + 3K_2S_4 + 4CO_2$$

hätten 4,90 Grm. Schwefel in Verbindung bleiben müssen.

Hiernach kann es wohl nicht zweifelhaft seyn, dafs das Trisulfid und das Tetrasulfid bestimmte, auf trocknem Wege darstellbare Schwefelungsstufen der Alkalimetalle, d. i. wirkliche, chemische Verbindungen sind — aufser dem Pentasulfid, dessen Existenz nach vielen, älteren Versuchen (vom Kalium wenigstens) nicht in Abrede gestellt werden kann. Das auf obigem Wege erhaltene, sulfathaltige Tetrasulfid des Kaliums ist ein schön rothbrauner Körper von nicht undeutlichem, krystallinischem Gefüge und homogenem Aussehen. Das Trisulfid hatte eine heller braune Farbe, aber ein deutlicher krystallinisches Gefüge. In Rissen der erstarrten Masse schienen sogar manchmal kleine prismatische Krystalle vorzukommen. Die Glasur des Porcellantiegels war in keinem Falle angegriffen.

Der genauen Untersuchung des Verhaltens der Hepar in höherer Temperatur bei Weifsgluth ist durch den Umstand eine Schranke gesetzt, dafs wir keine Gefäfse besitzen, welche dabei nicht angegriffen würden. Dafs das Trisulfid des Kaliums in der Weifsgluth Schwefel abgiebt, hat Berzelius nachgewiesen, dafs indessen dabei Disulfid entsteht, wie er aus einem Versuch[1]) schliefst, kann wohl nicht als mit Sicherheit festgestellt erachtet werden, da der dabei verwendete Platintiegel nicht unbedeutend angegriffen war[2]).

Noch weniger Wahrscheinlichkeit hat es, dafs die intermediären Stufen K_4S_7 und K_4S_9 als bestimmte Verbindungen bestehen. Durch Anwendung von Temperaturen, welche zwischen denjenigen lagen, bei denen ich bestimmte Stufen erhielt, gelang es mir nicht dieselben zu erzeugen. Auf den Wegen, welche Berzelius für deren Herstellung

1) *Ann. de chim. et de phys.* XX, 53.

2) Aus dem gefundenen Gewichtsverlust des letzteren berechnet sich, dafs etwa $\frac{1}{8}$ des gebildeten Kaliumdisulfides durch Platin zu Monosulfid reducirt seyn müfste (vorausgesetzt, dafs die Bildung von Disulfid wirklich stattgefunden hätte)

empfiehlt, erhielt ich Resultate, welche von den seinigen, je nachdem die Temperatur gewählt war, mehr oder weniger abwichen.

Somit sind als *auf trocknem Wege* darstellbare, bestimmte Schweflungsstufen der Alkalimetalle nur anzusehen, aufser dem *Monosulfid*, das *Trisulfid* (beständig bei stärkerer Kirschrothgluth, um 900° C.), das *Tetrasulfid* (beständig bei dunkler Rothgluth, um 800° C.) und das *Pentasulfid* (beständig bei möglichst niedriger Temperatur, bis höchstens 600° C.).

Das *Tetra-* und *Pentasulfid* sind aber nur zu erhalten, wenn bei ihrer Darstellung ein Ueberschufs von Schwefel angewendet wird. Bei Gegenwart überschüssigen Carbonates entsteht schon bei den niedrigsten Temperaturen, welche weit unter derjenigen liegen, bei welcher unter gewöhnlichen Umständen das Tetrasulfid beständig ist, *Trisulfid*. Bei dem Versuch, durch welchen diefs nachgewiesen wurde, wurde eine gewogene Menge Schwefel mit überschüssigem Kaliumcarbonat anfangs bei möglichst niedriger, dann bei allmählig gesteigerter Temperatur behandelt, und aus den zwischen verschiedenen Temperaturgränzen erhaltenen Gewichtsverlusten, herrührend von ausgetriebener Kohlensäure, auf die gebildete Stufe geschlossen.

3 Grm. Schwefel trieben so aus:

bis zu 240° C.	1,121	Grm. CO_2.
» » 400° C.	1,344	» »
unter Rothgluth, bis zu 600°	1,478	» »
bei dunkler Rothgluth, 700 bis 800° C.	1,620	» »

Berechnet aber treiben 3 Grm. Schwefel aus:

bei der Bildung von Pentasulfid	1,031	Grm. CO_2
» » » » » Tetrasulfid	1,269	» »
» » » » » Trisulfid	1,650	» »[1]).

Die Gegenwart überschüssigen Carbonates mufs daher

1) Das Endergebnifs dieses Versuches steht im Einklang mit demjenigen eines früher von Berzelius angestellten (*Ann. de chim. et de phys.* XX, 51 ff.) Auch er erhielt bei dunkler Rothgluth, als er einen Ueberschufs von Carbonat anwandte, Trisulfid.

die höheren Polysulfide disponiren einen Theil ihres Schwefels bedeutend leichter, als unter anderen Umständen, zu entlassen und in Trisulfid überzugehen.

Das Trisulfid aber zeigt unter den auf trocknem Wege entstehenden Polysulfiden des Kaliums eine gewisse Auszeichnung, was bemerkenswerth ist, da das Natrium sich gleich zu verhalten scheint, vom Barium aber diese höhere Schweflungsstufe die einzige ist, die dasselbe auf trocknem Wege bildet[1]).

II. Auf nassem Wege entstehende Sulfide.

1. Kaliummonosulfid.[2])

Man giebt allgemein an, gestützt auf Berzelius[3]), dafs das Monosulfid des Kaliums nicht krystallisire, dafs es vielmehr beim Abdampfen seiner Lösung einen Syrup bilde, in welcher Form es auch aus der concentrirten Lösung durch wasserfreien Alkohol abzuscheiden sey. Es krystallisirt aber wohl und zwar in schönen, grofsen Krystallen. Dieselben sind vierseitige Prismen, durch verschiedene Flächen abgestumpft. Durch Vorherrschen einer Seite nehmen sie manchmal einen tafelartigen Habitus an. Ihre Form zu bestimmen war wegen ihrer Zerfliefslichkeit nicht möglich. Sie krystallisiren aus der auf gewöhnlichem Wege (durch halbe Sättigung von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff) bereiteten Lösung beim Concentriren im Vacuum. Es ist dazu eine kühle Temperatur erforderlich, oder wenigstens günstig.

I. 1,661 Grm. mit Schwefelsäure zersetzt, lieferten 1,464 Grm. Sulfat.

II. 3,090 Grm. ebenso 2,716 Grm. Sulfat.

III. 2,078 Grm. gaben, mit Salzsäure zersetzt, 1,565 Grm. Chlorid.

1) Siehe Pogg. Ann. CXII, 200.

2) Ich habe diesen Namen der Einfachheit wegen hier beibehalten, obgleich die Existenz von Monosulfiden auf nassem Wege zweifelhaft ist. Eine geeignetere Bezeichnung würde die schon von Anderen (Hiller) gebrauchte, Oxysulfhydrat, seyn.

3) Pogg. Ann. VI, 438; Anm. und Lehrb. II, 75.

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
$1K_2S = 110$	55		55,04	55,53	55,05
$5H_2O = 90$	45		44,96	44,47	44,95 (Rest).
200	100		100,00	100,00	100,00

Die Zusammensetzung ist also

$$K_2S + 5H_2O \text{ oder } K_2H_2SO + 4H_2O$$

Für das krystallisirte Kaliumhydrat fand Walter[1]) die von mir[2]) neuerdings bestätigte Formel $K_2O + 5H_2O$ oder $K_2H_2O_2 + 4H_2O$. Vielleicht haben auch die prismatischen Nadeln, welche Finger[3]) unter gewissen Umständen aus Lösungen von Natriummonosulfid erhielt, die Zusammensetzung $Na_2S + 5H_2O$ oder $Na_2H_2SO + 4H_2O$.

Das krystallisirte Kaliummonosulfid verwittert im Vacuum, wobei eine Verbindung von der Formel

$$K_2S + 2H_2O \text{ oder } K_2H_2SO + H_2O$$

zurückbleibt[4]).

1,544 Grm. durch und durch verwitterter Krystalle, durch Chlor analysirt[5]), gaben 0,017 Grm. freien Schwefel, 2,245 Grm. Bariumsulfat und 1,797 Grm. Kaliumsulfat.

1) Pogg. Ann. XXXIX, 192.

2) Ebendaselbst CXXXI, 147.

3) Ebendaselbst CXXVIII, 635. Finger folgerte aus seinen Analysen die Formel $Na_2S + 6H_2O$. Jedoch die von ihm selbst beobachtete Neigung dieser Krystalle, sich in die Quadratoktaëder von der Zusammensetzung $Na_2S + 9H_2O$ umzuwandeln, sowie der Umstand, dafs er zu seinen Analysen nur aufserordentlich geringe Mengen (50 und 20 Milligramm, wenn nämlich hier kein Druckfehler vorliegt) verwenden konnte, lassen wohl eine geringe Aenderung der Formel aus Gründen der Analogie zu. Für das krystallisirte Natriumhydrat ist von Hermes allerdings eine nicht analoge Formel gefunden, nämlich $Na_2O + 7H_2O$ oder $Na_2H_2O_2 + 6H_2O$ (Pogg. Ann. CXIX, 170).

4) Das krystallisirte Kaliumhydrat verliert dagegen beim Verwittern im Vacuum nur 2 Aequivalente Krystallwasser, verhält sich also nicht dem Sulfid analog (siehe Pogg. Ann. CXXXI, 147).

5) Siehe die Bemerkungen Pogg. Ann. CXII, 205.

		Berechnet	Gefunden
$2K$	$= 78$	53,4	52,2
$1S$	$= 32$	21,9	21,1
$2H_2O$	$= 36$	24,6	26,7 (Rest)
	146	100,0	100,0

Mit demselben Wassergehalt bleibt das Monosulfid, wie ein approximativer Versuch zeigte, beim Erhitzen bis zu 150° C. zurück.

Das Verhalten in höherer Temperatur zu studiren ist nicht möglich, weil alle zur Verfügung stehenden Gefäfse dabei angegriffen werden. Beim Erhitzen bis zur Rothgluth in einer Kugelröhre im Wasserstoffstrom verloren 2,084 Grm. 0,907 Grm. oder 43,5 Proc. an Gewicht (wobei kein Schwefelwasserstoff entwich). Hätten die Krystalle ihr sämmtliches Wasser verloren, so entspräche diefs einem Verlust von 45 Proc. Es ist indessen nicht wahrscheinlich, dafs das Sulfid das letzte oder die letzten Aequivalente Wasser lediglich unter Einflufs der Hitze verliert. Das Glas erschien in dem eben angeführten Versuch so sehr angegriffen, dafs man wohl annehmen konnte, die ganze Masse des Sulfids habe an der Zersetzung des Glases Theil genommen. Da es nach den Versuchen von Berzelius[1]) und Pelouze[2]) wahrscheinlich ist, dafs Sulfide als solche Bestandtheile des Glases seyn können, so ist es denkbar, dafs das letzte Aequivalent Wasser von dem Sulfid allein in Folge der Einwirkung der Kieselsäure des Glases getrennt wäre, nicht aber in Folge der Hitze. In diesem Falle würde das Verhalten des Kaliumsulfidhydrats bei erhöhter Temperatur nicht von demjenigen des Oxydhydrats und des Sulfhydrats (s. i. Folg.) abweichen.

2. Kaliumsulfhydrat.

Der Unterschied zwischen Sulfid und Sulfhydrat wurde zuerst von Gay-Lussac[3]) constatirt. Er sowohl wie Ber-

1) Lehrb. II, 81.
2) *Ann. de chim. et de phys.* (4), *V*, 465.
3) *Ann. de chim. et de phys.* (2), *XIV*, 363.

zelius[1]) meinte, dafs Lösungen des Kaliumsulfhydrats sich beim Kochen nicht zersetzten. Letzterer empfiehlt dieselben durch Kochen vom überschüssigen Schwefelwasserstoff zu befreien; nach ihm sollen sie sich sogar unzersetzt eindampfen lassen und grofse farblose 4- oder 6seitige Prismen mit 4- oder 6seitiger Zuspitzung liefern, die er für krystallisirtes Sulfhydrat hält.

Nach älteren Angaben von Thénard[2]) dagegen zersetzt sich das Sulfhydrat bei Kochtemperatur.

Zur Lösung dieses Widerspruchs wurde eine reine Kalilauge, welche 8,487 Grm. Kaliumhydrat (titrirt) enthielt, zuerst mit Schwefelwasserstoff vollkommen gesättigt, dann etwa $1\frac{1}{2}$ Stunde im Sieden erhalten, darauf mit Schwefelsäure zersetzt, und der ausgetriebene Schwefelwasserstoff in einer Bleilösung aufgefangen — welche Operationen sämmtlich, unter vollkommenem Abschlufs der Luft, in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen wurden. Das erhaltene Schwefelblei wog 20,910 Grm. = 2,973 Grm. H_2S. Hieraus berechnet sich, dafs keineswegs auf 1 Aequivalent Kaliumhydrat 2 Aequivalente Schwefelwasserstoff vorhanden waren, wie es die Zusammensetzung des Sulfhydrats erfordert, sondern nur 1,16 Aequivalent, dafs also das Sulfhydrat durch das $1\frac{1}{2}$ stündige Kochen zum gröfsten Theil in Sulfidhydrat übergeführt war.

Es ist wahrscheinlich, dafs hierbei nicht nur Sulfidhydrat (oder Oxysulfhydrat) gebildet wird, sondern dafs die Zersetzung weitergeht. Vollkommen von Sulfhydrat freie Lösungen des sogenannten Monosulfids nicht nur, sondern auch solche, welche daneben noch freies Oxydhydrat enthalten, entlassen beim Kochen, wenngleich langsam und schwierig, fortdauernd Schwefelwasserstoff, so dafs man annehmen kann, dafs durch genügend fortgesetzte Einwirkung der Siedehitze alles Sulfhydrat, resp. Sulfidhydrat oder Oxysulfhydrat in Oxydhydrat übergeführt werden kann:

$$K_2H_2S_2 + 2H_2O = K_2H_2O_2 + 2H_2S.$$

1) Lehrb. III, 196 ff. V. Aufl.

2) *Ann. de chimie LXXXIII*, 133. 1812.

Die erwähnten prismatischen Krystalle, welche Berzelius für Sulfhydrat angesprochen, welche er aber nicht analysirt zu haben scheint[1]), sind wohl, ihrer Form nach zu urtheilen, nur krystallisirtes Monosulfid gewesen. Wenn er, wie man annehmen kann, mit ihnen Reactionen des Sulfhydrats erhalten hat, so ist zu bedenken, dafs dieselben auch von anhängender, schwer zu entfernender, sulfhydrathaltiger Mutterlauge herrühren konnten.

Gleichwohl krystallisirt das Sulfhydrat beim Eindampfen seiner concentrirten, in der Kälte mit Schwefelwasserstoff gesättigten[2]) Lösungen im Vacuum[3]), bildet aber keine prismatische, sondern rhomboëdrische Formen. Es wurden wohlausgebildete, farblose und durchsichtige Krystalle bis zu 1 Centimeter Kantenlänge erhalten. Sie werden oft tafelartig; andere als Rhomboëderflächen wurden an ihnen nicht bemerkt; wenn die Krystalle gut getrocknet sind, sind die Flächen sehr glänzend. Die Verbindung ist sehr zerfliefslich. Im Vacuum und beim Erhitzen bis zu etwa 170° C. bleiben sie unverändert. Zwischen 175° und 200° C.

1) Weder in der Abhandlung vom Jahre 1821 noch in der vom Jahre 1825 ist eine Analyse dieser Krystalle angeführt.

2) Um concentrirte Lösungen so weit mit Schwefelwasserstoff zu sättigen, dafs Magnesiumsulfat keinen Niederschlag mehr erzeugt, dafs sie also frei von Sulfid sind, dazu ist ein mehrtägiges Durchleiten desselben erforderlich.

3) Dafs bei Berzelius in gewissen Fällen Lösungen von stark hygroscopischen Schwefelverbindungen im Vacuum nicht krystallisiren wollten, wird wohl seinen Grund darin haben, dafs er dabei als wasserabsorbirende Substanz geglühte Pottasche anwandte. Die Wasser anziehende Kraft derselben reicht nicht aus, um den concentrirten Lösungen jener Wasser zu entziehen. Die Wasserabsorptionskraft des Chlorcalciums aber ist überwiegend genug, um ein Krystallisiren solcher Lösungen zu veranlassen. Darum wurde letzteres angewandt zur Absorption des Schwefelwasserstoffs aber, der sich aus allen sulfidhaltigen, noch mehr aus den sulfhydrathaltigen Lösungen im Vacuum entwickelt, wurde ein besonderes Schälchen mit festem Kaliumhydrat mit hingestellt. Concentrirte Schwefelsäure ist für die Wasserabsorption im vorliegenden Falle unbrauchbar, weil sie den Schwefelwasserstoff zerlegt und mit dem frei werdenden Schwefel schweflige Säure erzeugt, welche die Sulfide oder Sulfhydratlösungen zersetzt.

aber entlassen sie ihre Krystallwasser, wobei eine sehr geringe Menge Schwefelwasserstoff mit entweicht; sie behalten dabei Form und Glanz, wurden aber opak. Das zurückbleibende wasserfreie Sulfhydrat schmilzt in dunkler Rothgluth zu einer beweglichen, gelblichen Flüssigkeit, die wahrscheinlich bei einem reinen Product farblos ist, sich jedoch bei fortgesetztem Erhitzen immer dunkler roth färbt; beim Erkalten erstarrt sie zu einem mehr oder weniger fleischroth gefärbten Kuchen von ausgezeichnet krystallinischer Struktur. Die Lösungen des Sulfhydrats reagiren auf Lackmus basisch; sie wirken sehr wenig ätzend, so dafs man beispielsweise seine Krystalle wohl noch auf Fliefspapier von der Mutterlauge befreien kann, was beim Sulfidhydrat und noch weniger beim Oxydhydrat thunlich ist.

I. 0,600 Grm., in einer Kugelröhre unter Wasserstoff bis zum anfangenden Schmelzen erhitzt, erlitten einen Gewichtsverlust von 0,068 Grm.

II. 0,747 Grm., mit Salzsäure zersetzt, gaben 0,716 Grm. Chlorkalium.

III. 0,722 Grm., durch Chlor analysirt, lieferten 0,003 Grm. freien Schwefel, 2,056 Grm. Bariumsulfat und 0,798 Grm. Kaliumsulfat.

		Berechnet	Gefunden		
			I.	II.	III.
2K	= 78	48,2	—	50,2	49,5
2H	= 2	1,2	—	—	—
2S	= 64	39,5	—	—	39,5
$1H_2O$	= 18	11,1	11,3	—	—
	162	100,00.			

Die Formel ist daher

$$K_2H_2S_2 + H_2O$$

Das Sulfidhydrat des Kaliums bleibt beim Verwittern im Vacuum mit gleichem Wassergehalt zurück, wenn man es als Oxysulfhydrat ansieht. Von den Oxydhydraten der Alkalimetalle scheinen keine Verbindungen von analoger Constitution zu bestehen. Wohl aber bleibt das Barium-

hydrat nach J. D. Smith[1]), bei 100° C. erhitzt, mit demselben Wassergehalt zurück. Wir haben so folgende, analoge Formeln:

$$K_2 H_2 S_2 + H_2 O$$
$$K_2 H_2 SO + H_2 O$$
$$Ba H_2 O_2 + H_2 O.$$

Das Sulfhydrat des Kaliums scheint sich nicht in dem Verhältnifs mit Wasser zu verbinden, in welchem sich das Oxyd- und Sulfidhydrat verbinden. Es scheidet sich zwar beim Abkühlen seiner concentrirten Lösungen krystallisirt aus; aber selbst bei Temperaturen bis unter — 20° C. erhält man keine anderen, als die im Vorhergehenden beschriebenen, rhomboëdrischen Krystalle.

Die im Folgenden beschriebenen *Polysulfide* wurden aus sehr sorgfältig, mit vollkommen reinen Substanzen und unter Abschlufs der Luft bereiteten Lösungen, sey es von Monosulfid, sey es von Sulfhydrat durch Kochen mit gewaschenen Schwefelblumen erhalten. Wenn es sich darum handelte Monosulfid und Schwefel in einem bestimmten Verhältnifs anzuwenden, so wurde ein entsprechendes Volumen einer titrirten Alkalilösung abgemessen, daraus das Monosulfid oder Sulfhydrat dargestellt, und die erforderliche, gewogene Schwefelmenge durch Kochen gelöst. Im Allgemeinen wurde letzteres nur so lange unterhalten, bis die Lösung vollzogen war.

3. Kaliumtetrasulfid.

Das Kaliumtetrasulfid ist im Stande, sich in zwei bestimmten Verhältnissen mit Wasser zu verbinden.

a) $K_2 S_4 + 2 H_2 O$.

Mit 2 Aequivalenten Wasser krystallisirt es im Vacuum aus Lösungen, in welchen Monosulfid und Schwefel in dem entsprechenden Verhältnifs zusammengebracht sind, in voluminösen Aggregaten. Man läfst die syrupdicke Mutterlauge

1) *The Lond. and Edinb. Mag. and J. of Science IX.* 87.

abtropfen und erhält die Krystalle nach dem Trocknen im Vacuum auf einem porösen Stein vollkommen rein.

1,267 Grm. lieferten durch Analyse mit Chlor 0,008 Grm. freien Schwefel, 4,708 Grm. Bariumsulfat und 0,918 Grm. Kaliumsulfat.

		Berechnet	Gefunden
$2K$	$= 78$	32,2	32,5
$4S$	$= 128$	52,9	51,8
$2H_2O$	$= 36$	14,9	15,7 (Rest)
	242	100,0	100,0

Die Formel ist daher

$$K_2S_4 + 2H_2O.$$

Die aus dünnen, orangenrothen Blättchen bestehenden Krystallaggregate sind in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich und höchst hygroscopisch. Im Glaskölbchen erhitzt, schmelzen sie in ihrem Krystallwasser und entlassen dieses theilweise; bei höherer Temperatur entweicht Schwefelwasserstoff und Schwefel; der Rückstand fliefst dann dunkelbraun, kalt ist derselbe braun.

b) $K_2S_4 + 8H_2O$.

Mit 8 Aequivalenten Wasser wird das Tetrasulfid durch Alkohol von 90 Proc. Tr. nicht nur aus seinen concentrirten Lösungen, sondern auch aus denjenigen des Pentasulfids, als ein bräunlich rothes Oel abgeschieden Durch absoluten Alkohol wird demselben Wasser entzogen und dadurch der Entstehung prismatischer, am Ende zugeschärfter Krystalle Gelegenheit gegeben, welche wohl dieselbe Zusammensetzung, wie die im Vacuum krystallisirten haben.

I. 4,749 Grm. des Oels, aus einer Lösung von Tetrasulfid erhalten, gaben mit Chlor analysirt, 0,451 Grm. freien Schwefel, 9,204 Grm. Bariumsulfat und 2,405 Grm. Kaliumsulfat.

II. 7,663 Grm., auf gleiche Weise jedoch bei einer neuen Darstellung erhalten, lieferten, mit Schwefelsäure zersetzt, nach Vertreibung des Schwefelwasserstoffs durch Kochen, 2,014 Grm. freien Schwefel und 3,851 Grm. Kaliumsulfat

= 1,726 Grm. K = 0,708 Grm. S; im Ganzen waren daher 2,722 Grm. Schwefel vorhanden.

III. 7,410 Grm. aus einer Lösung von Pentasulfid erhalten, lieferten, mit Salzsäure zersetzt, 1,990 Grm. freien Schwefel und 3,175 Grm. Chlorkalium = 1,666 Grm. Kalium; letztere entsprechen 0,683 Grm. Schwefel, im Schwefelwasserstoff verflüchtigt.

IV. 8,920 Grm., ebenfalls aus Pentasulfidlösung erhalten, auf gleiche Weise analysirt, gaben 2,484 Grm. Schwefel und 3,892 Grm. Chlorkalium = 2,042 Grm. K = 0,838 Grm. S.

		Berechnet	Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	
2K	= 78	22,3	22,7	22,5	22,4	22,9	
4S	= 128	36,6	36,2	35,5	36,1	37,2	
$8H_2O$	= 144	41,1	41,1	42,0	41,5	39,9	(Rest)
	350	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0.	

Also wird aus einer Lösung sowohl des Tetrasulfids, als des Pentasulfids durch Alkohol von 90 Proc. Tr. *Tetrasulfid* von der Zusammensetzung

$$K_2S_4 + 8H_2O$$

abgeschieden. Entsteht es aus Pentasulfid, so wird aus diesem ein Aequivalent Schwefel ausgeschieden, der sich dabei in dem von Alkohol in Lösung erhaltenen Polysulfid auflöst, damit eine in diesem Lösungsmittel, wie es scheint, beständige, höhere Schweflungsstufe bildend.

Hieraus folgt, dafs auch beim Kalium das Tetrasulfid die ausgezeichnetste der auf nassem Wege entstehenden, höheren Schweflungsstufen ist, dafs also das Kalium, ebenso wie das Natrium (s. i. Folg.) sich in dieser Beziehung ganz gleich dem Barium und Strontium verhält[1]).

4. Kaliumpentasulfid.

Es liegt in den mir bekannten, früheren Arbeiten kein strenger, analytischer Beweis vor, dafs die auf nassem Wege darstellbare, höchste Schweflungsstufe des Kaliums wirklich Pentasulfid ist. Da man (Berzelius) unzweifelhaft festge-

1) Pogg. Ann. CXII, 245 und CXVII, 69.

stellt hatte, dafs die höchste, auf trocknem Wege entstehende Stufe das Pentasulfid sey, und da man fand, dafs sich dasselbe ohne Schwefelabscheidung in Wasser löste, so nahm man als selbstverständlich an, dafs dieselbe Stufe auf rein nassem Wege sich erzeuge. Es sind analytisch nur untersucht die Lösungen, welche entstehen, wenn Kaliumhydrat mit überschüssigem Schwefel gekocht wird, und man scheint sich hier darauf beschränkt zu haben, das Verhältnifs zu bestimmen, in welchem Hyposulfit und Polysulfid vorhanden sind, ohne den Schwefelgehalt des letzteren genauer festzustellen. Fordos und Gélis[1]) haben das früher von Berzelius erhaltene Resultat berichtigt und gezeigt, dafs eine solche Lösung — die sogenannte Hepar auf nassem Wege — auf 1 Aequivalent Hyposulfit 2 Aequivalente Polysulfid enthält.

Die von mir angestellten Versuche, deren Zweck war, festzustellen, welche Stufe in reinen, hyposulfit- und sulfatfreien, mit Schwefel gesättigten Lösungen von Polysulfid vorkommt, ergaben keine scharfen Resultate und zwar in Folge des zuerst von Fordos und Gélis, später von Girard bestätigten Umstandes, dafs das Polysulfid beim Kochen seiner Lösung sich allmählig mit Wasser zersetzt unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Hyposulfit:

$$K_2 S_5 + 3H_2 O = K_2 S_2 O_3 + 3H_2 S^2)$$

Die Lösungen wurden immer dargestellt, indem frischbereitetes Monosulfid oder Sulfhydrat mit überschüssigem Schwefel gekocht wurde. Um nun gewifs zu seyn, dafs die Sättigung der Lösung mit Schwefel vollzogen sey, mufste das Kochen eine Zeitlang unterhalten werden; je länger diefs aber fortgesetzt wurde, desto mehr lief man Gefahr das gebildete Polysulfid theilweise wieder zu zersetzen, und es

1) A. a. O.

2) Fordos und Gélis sowohl wie Girard waren der Ansicht, dafs der Effekt auf andere Weise zu erklären sey, nämlich durch Zersetzung des Wassers mittelst freien Schwefels (wie kann hier der Schwefel frei seyn?). Es ist aber aus einem an einem anderen Orte zu erörternden Grunde vorzuziehen, den Procefs so zu erklären, wie es obige Gleichung darstellt.

war aus Mangel an sichtbaren Kennzeichen aufserordentlich schwierig, wenn nicht unmöglich, den Punkt zu treffen, wo das höchste Polysulfid gebildet, aber noch nicht oder erst unbedeutend zersetzt war.

I. Eine durch möglichst kurzes Kochen mit überschüssigem Schwefel erhaltene Lösung von Kaliumsulfid durch Salzsäure zersetzt, ergab 5,457 Grm. freien Schwefel und 6,674 Grm. K Cl = 3,502 Grm. K = 1,436 Grm. S.

II Eine ebensolche Lösung ergab nach $\frac{3}{4}$stündigem Kochen, mit Salzsäure zersetzt, 2,059 Grm. S und 2,762 Grm. K Cl = 1,448 Grm. K = 0,594 Grm. S.

Gefunden in I.,	verhält sich	K : S = 1 : 1,967
» » II.	» »	K : S = 1 : 1,833
Berechnet für K_2S_5	» »	K : S = 1 : 2,051
» » K_2S_4	» »	K : S = 1 : 1,641

Das Pentasulfid bildet sich auch, wenn überschüssiger Schwefel auf Lösungen des Monosulfids in der Kälte einwirkt, jedoch erst nach längerer Zeit. Eine Lösung, welche 8 Tage unter öfterem Umschütteln gestanden hatte, enthielt auf 1 Aequivalent Kalium 4,6 Aequivalent Schwefel, nach weiteren 14 Tagen aber 4,8 Aequivalent des letzteren.

Es kann daher wohl nicht zweifelhaft seyn, dafs auch die auf rein nassem Wege — d. i. in wäfsriger Lösung — darstellbare, höchste Schweflungsstufe des Kaliums Pentasulfid ist; es in reinem Zustande zu erhalten ist jedoch schwierig.

Das Pentasulfid des Kaliums vermag beim Kochen seiner wäfsrigen Lösung mit Schwefel von diesem noch aufzulösen, ein Verhalten, welches schon Berzelius[1]) erkannt hat und welches ich auch am Bariumpentasulfid[2]) beobachtet habe. Dieser Schwefel schlägt sich beim Erkalten als ein Pulver nieder, das sich unter dem Mikroskop als aus octaëdrischen Kryställchen bestehend erweist, die in Schwefelkohlenstoff löslich sind. Berzelius meinte, dafs diese Schwefelabscheidung, wenigstens theilweise, durch den Einflufs der Luft ver-

1) *Ann. de chim. et de phys.* (2) XX, 117.
2) Pogg. Ann. CXII, 246.

anlafst werde. Da jedoch das Phänomen bei Abschlufs der Luft in gleicher Weise eintritt, und da der so ausgeschiedene Schwefel durch erneutes Kochen wieder gelöst wird, so mufs man die Erscheinung als eine einfache, lediglich unter dem Einflufs der Temperaturerniedrigung erfolgende Abscheidung aus der Lösung ansehen.

5. Natriumtetrasulfid.

Eine reine, durch kurzes Kochen mit Schwefel gesättigte Lösung von Natriumpolysulfid wurde im Vacuum bis zur Syrupsconsistenz eingeengt. Ein Theil des Syrups wurde abgegossen und mit absolutem Alkohol vermischt, worauf nach etwa achtstündigem Stehen in mäfsig kühler Temperatur eine grofse Menge hellgelber Warzen auskrystallisirten. Der Rest des Syrups wurde in das Vacuum zurückgebracht[1]).

Die hellgelben Warzen wurden mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Aether gewaschen und unter letzterem aufbewahrt. Zur Analyse wurden die Proben herausgenommen, schnell zwischen Fliefspapier abgepreſst und dann noch kurze Zeit in einer trocknen Wasserstoffatmosphäre vom anhängenden Aether befreit.

I. 1,538 Grm. mit Chlor analysirt, gaben 4,977 Grm. Bariumsulfat und 0,742 Grm. Natriumsulfat.

II. 1,489 Grm. gaben ebenso 0,008 Grm. freien Schwefel, 4,745 Grm. Bariumsulfat und 0,724 Grm. Natriumsulfat.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
$2Na = 46$	16,3	15,6	15,8
$4S = 128$	45,4	44,5	44,5
$6H_2O = 108$	38,3	—	—
	100,0.		

Die Verbindung ist daher

$$Na_2S_4 + 6H_2O.$$

Die Warzen sind Aggregate hellgelber, glänzender Krystallblättchen. Sie schmelzen schon bei etwa 25° C. zu ei-

1) Siehe Natriumpentasulfid.

nem rothen, klaren Syrup von weit dunklerer Farbe, als die Blättchen selbst besitzen. Sie entlassen, wie ein approximativer Versuch zeigte, bei 100° bis 120°, 4 Aequivalente Wasser, so dafs also ein Tetrasulfid mit demselben Wassergehalt zurückbleibt, welchen das krystallisirte Kaliumtetrasulfid besitzt. Bei höherer Temperatur wird die durch Abgabe der 4 Aeq. Wasser festgewordene Masse wieder flüssig und entläfst unter Aufkochen wiederum Wasser und viel Schwefelwasserstoff; beim Glühen schmilzt sie unter Abgabe von Schwefel und Schwefelwasserstoff zu einer zähen, schwarzen Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer gelblich rothen Substanz erhärtet. Dieser Rückstand enthält dann neben Polysulfid Sulfat.

Die Krystalle sind aufserordentlich hygroskopisch, lösen sich in Wasser leicht unter Kälteerzeugung, schwierig in absolutem Alkohol; aus alkoholischer Lösung werden sie durch Aether ansgeschieden.

Als Vauquelin[1]) eine auf trocknem Wege bereitete, der Rechnung nach Natriumtetrasulfid enthaltende Hepar in absolutem Alkohol löste, so bemerkte er nach längerem Stehen die Bildung zu Bündeln vereinigter, gelber, nadelförmiger Krystalle. Da er dieselben nicht weiter untersucht hat, so bleibt es zweifelhaft, ob diefs dieselbe Verbindung war, wie die eben beschriebene.

6. Natriumpentasulfid.

Der Rest des Syrups, aus dessen einem Theil durch absolutem Alkohol die im Vorhergehenden beschriebene Verbindung erhalten war, war eine gesättigte Lösung von Pentasulfid, aus der sich bei kühlerer Temperatur im Vacuum schöne, grofse Nieren ausschieden.

1,269 Grm. derselben, mit Chlor analysirt, gaben 4,551 Grm. Bariumsulfat und 0,580 Grm. Natriumsulfat.

		Berechnet	Gefunden
$2Na$	= 46	14,6	14,8
$5S$	= 160	50,9	49,4
$6H_2O$	= 108	34,5	—
	314	100,0.	

1) *Ann. de chim. et de phys.* (2) *VI.* 34.

Hiernach scheint es, dafs man ein aus Lösungen krystallisirtes Pentasulfid vor sich habe. Da indessen aus derselben Lösung, in der sich die Nieren von dieser Zusammensetzung gebildet hatten, durch Alkohol nicht Pentasulfid, sondern Tetrasulfid, und zwar mit demselben Wassergehalt sich ausgeschieden hatte, so könnte man aus Gründen der Analogie — in Rücksicht auf das Verhalten der Pentasulfide der Erdalkalimetalle — annehmen, dafs diese Nieren weiter Nichts seyen, als eine Mischung von krystallisirtem Tetrasulfid mit einem Aequivalent Schwefel, und dafs also auch die Lösungen des Natriumpentasulfides beim Abdampfen in Tetrasulfid und freien Schwefel zerfallen. Während man sich beim Bariumpentasulfid von dieser Zersetzung durch den blofsen Augenschein überzeugen und beim Strontiumpentasulfid [1]) dieselbe durch das Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff aufser Zweifel stellen kann, bietet die experimentale Bestätigung eines analogen Verhaltens bei der Natriumverbindung Schwierigkeiten. Denn auf die derben Stücke derselben würde der zur Ausziehung des freien Schwefels zu verwendende Schwefelkohlenstoff nur oberflächlich einwirken können; einem Zerkleinern der Stücke aber setzt sowohl die hygroskopische Beschaffenheit derselben, als ihre Leichtschmelzbarkeit Hindernisse entgegen. Es mufs daher vor der Hand unentschieden bleiben, ob (wasserhaltiges) krystallisirtes Natriumpentasulfid besteht — wofür allerdings das homogene Aussehen der Nieren spricht — oder nicht.

Auf die rationelle Zusammensetzung der Polysulfide hoffe ich an einem anderen Orte zurückzukommen. Es sey hier nur bemerkt, dafs ich, so lange ich mich mit dem Studium dieser Verbindungen beschäftige, der Ueberzeugung gewesen bin, dafs dieselben wahre Salze darstellen, analog denjenigen, welche einige Säuren des Schwefels zu bilden vermögen, Salze, in denen der Schwefel die Rolle des Sauer-

1) Pogg. Ann. CXVII, 69 ff. Hier lag allerdings nicht das mit 6 Aeq., sondern das mit 2 Aeq. Wasser verbundene Tetrasulfid vor.

stoffs in den Sulfaten, Sulfiten oder Hyposulfiten spielt. Ich habe es bisher unterlassen mich öffentlich über diese Anschauungsweise auszusprechen, weil es mir nöthig schien noch Beweis liefernde Thatsachen zu sammeln. Unterdessen hat sich Hiller[1]) einer gleichen Betrachtungsweise bedient und als Grund dafür angeführt, dafs die Schwefelmetalle unter geeigneten Bedingungen im Stande seyen sich einerseits mit 4 Mischungsgewichten Sauerstoff, andererseits mit ebenso viel Schwefel zu vereinigen; da im ersteren Falle Sulfate entständen, so müfsten im letzteren sich analoge Körper bilden, in denen der Schwefel die Functionen des Sauerstoffs im Sulfat übernommen habe. Diese einzelne Analogie erscheint aber wohl nicht hinreichend, um die Betrachtungsweise allseitig zu rechtfertigen.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau,
im December 1866.

1) Lehrbuch der Chemie von Ferd. Hiller, Leipzig 1863, S. 179. Auch Odling (Uebersetzung des Handbuchs von Oppenheim, 1865, I. Bd. S. 160 f.) macht auf den Umstand aufmerksam, dafs das Pentasulfid eben so viel Atome Schwefel besitze, als das Sulfat oder Hyposulfit Schwefel und Sauerstoff in Summa.